



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **94402284.7**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C10G 65/12**

㉔ Date de dépôt : **11.10.94**

③① Priorité : **25.10.93 FR 9312856**

④③ Date de publication de la demande :
26.04.95 Bulletin 95/17

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE ES FR GB IT NL

⑦① Demandeur : **INSTITUT FRANCAIS DU
PETROLE**
4, avenue de Bois Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

⑦② Inventeur : **Billon, Alain**
24 Boulevard d'Angleterre
F-78110 Le Vesinet (FR)
Inventeur : **Peries, Jean-Pierre**
77 Chemin de Moly
F-69230 Saint Genis Laval (FR)
Inventeur : **Bigéard, Pierre-Henri**
Lotissement la Cerisaie,
Chemin de Charavelle
F-38200 Vienne (FR)

⑤④ **Procédé pour la production conjointe de distillats moyens et d'huiles lubrifiantes à partir de coupes pétrolières lourdes.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de production conjointe de distillats moyens et de bases d'huiles (indice de viscosité compris entre 95 et 150) à partir notamment de distillats sous vide et/ou d'huiles désasphaltées.

Le procédé comprend une première étape dans laquelle la charge est mise au contact d'un catalyseur amorphe chargé en au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante, tel que Ni, Mo, W, Co, à une température comprise entre 350 et 430 °C, une pression comprise entre 5 et 20 MPa, une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 5 h⁻¹ et en présence d'hydrogène dans un rapport volumique H₂/HC = 150 à 2 000, le produit issu de la première étape est mis au contact, dans une seconde étape, d'un deuxième catalyseur comprenant un support, une zéolithe Y, au moins un élément du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII à une température comprise entre 350 et 430 °C, une pression comprise entre 5 et 20 MPa et une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 5h⁻¹.

L'invention concerne un procédé de production conjointe, à partir de coupes pétrolières lourdes, de distillats moyens et de bases d'huiles de haute viscosité, c'est à dire des huiles présentant des indices de viscosité (VI) compris entre 95 et 150, et plus particulièrement compris entre 120 et 140.

Les charges présentent des points d'ébullition supérieurs à 380 °C. Ce sont par exemple des distillats sous vide, des huiles désasphaltées ou leurs mélanges.

L'Institut Français du Pétrole a depuis longtemps développé des procédés de production de bases huileuses à partir de ces charges, que ce soit par la voie extraction (au furfural par exemple) ou par hydrosolubilisation. Dans ce dernier cas, on utilise des catalyseurs amorphes comportant du nickel et du molybdène supportés sur de l'alumine ou de la silice alumine (brevet FR-A-1.465.372).

Il est connu également de procéder en 2 étapes sur 2 catalyseurs amorphes différents. Ainsi dans le brevet USP-3,642,612 la charge est traitée en présence d'hydrogène sur un premier catalyseur contenant des métaux des groupes VI et VIII déposés sur un support faiblement acide (alumine) puis sur un second catalyseur contenant également des métaux des groupes VI et VIII mais déposés sur un support plus acide (silice-alumine).

On se propose de produire des bases huiles de VI au moins égales par rapport à un procédé sur catalyseurs amorphes, mais présentant des viscosités supérieures (par rapport à un procédé sur catalyseurs amorphes) à isoconversion en distillats.

Autrement dit, ce procédé permet une production plus importante de distillats moyens tout en conservant des caractéristiques d'huiles similaires.

La demanderesse a développé un procédé flexible, adaptable à diverses coupes, et permettant à l'exploitant de maîtriser la conversion et la viscosité.

Plus précisément, l'objet de l'invention est un procédé de traitement de coupes pétrolières lourdes hydrocarbonées, à point d'ébullition supérieur à 380 °C, pour la production améliorée de distillats moyens conjointement à la production de bases huiles ayant un indice de viscosité compris entre 95 et 150, procédé dans lequel, dans une première étape, la coupe est mise au contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur contenant sur un support amorphe, au moins un élément du groupe VI et au moins un élément du groupe VIII, à une température comprise entre 350 et 430 °C, sous une pression comprise entre 5 et 20 MPa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 5h⁻¹ et la quantité d'hydrogène introduite tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure soit compris entre 150 à 2 000, le produit issu de ladite première étape est mis au contact, dans une seconde étape, avec un catalyseur contenant un support, au moins un élément du groupe VI, au moins un élément du groupe VIII et une zéolithe Y, à une température comprise entre 350 et 430 °C, à une pression comprise entre 5 et 20 MPa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 5h⁻¹ et le produit issu de ladite seconde étape est fractionné, d'une part en distillats moyens, et d'autre part en résidu, contenant les bases huiles.

Dans la première étape du procédé, la charge et l'hydrogène additionné sont mis au contact d'un premier catalyseur. La quantité d'hydrogène apportée est telle que le rapport volumique H₂/hydrocarbures soit compris entre 150 et 2 000 et de préférence 500 et 1 500.

Le catalyseur de la première étape est essentiellement constitué d'un support non zéolithique et d'au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante.

Le support est de préférence constitué essentiellement (à base de) d'alumine ou de silice alumine amorphe elle peut également renfermer de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane, de l'argile, ou une combinaison de ces oxydes. La fonction hydro-déshydrogénante est remplie de préférence par au moins un métal ou composé de métal du groupe molybdène, tungstène, nickel et cobalt. On peut généralement utiliser une combinaison de métaux du groupe VI (molybdène et/ou tungstène notamment) de la classification périodique des éléments.

Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore ; en effet il est connu dans l'art antérieur que le composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

Les catalyseurs NiMo sur alumine, NiMo sur alumine dopée avec du bore et/ou du phosphore et NiMo sur silice alumine sont préférés.

Avantageusement, on choisira de l'alumine η ou γ .

La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 20 et 1,25 et de préférence entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore P₂O₅ sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

Au cours de la première étape, l'emploi d'un catalyseur privilégiant l'hydrogénation par rapport au craquage, utilisé dans des conditions thermodynamiques et cinétiques appropriées, permet une réduction importante de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés. Dans ces conditions, la majeure partie

des produits azotés de la charge sont également transformés. Cette opération permet donc d'éliminer deux types de composés dont on sait qu'ils sont des inhibiteurs du catalyseur zéolithique.

De façon classique, on opère dans cette première étape avec des températures comprises entre 350 et 430 °C, et de préférence entre 370 et 410 °C, avec des pressions comprises entre 5 et 20 MPa, et de préférence 7 et 15 MPa, avec des vitesses spatiales comprises entre 0,1 et 5 h⁻¹, et de préférence 0,3 et 1,5 h⁻¹.

Avantageusement, l'exploitant choisira la température de cette première étape en fonction de l'indice de viscosité qu'il souhaite obtenir sur la base huile à la sortie de cette étape, qui sera de préférence compris entre 90 et 130, et mieux entre 90 et 120, voire 90 et 110.

Le produit obtenu à l'issue de cette première étape est envoyé sur un second catalyseur dans une deuxième étape. Avantageusement l'effluent est envoyé dans la deuxième étape sans séparation intermédiaire d'ammoniac et d'hydrogène sulfuré. Une telle séparation peut, dans un autre mode de réalisation du procédé, être prévue.

Le catalyseur de deuxième étape est essentiellement constitué d'une zéolithe, d'un support et d'une fonction hydro-déshydrogénante.

La fonction hydro-déshydrogénante est constituée d'une combinaison de métaux des groupes VI (molybdène et/ou tungstène notamment) et des métaux du groupe VIII (cobalt et/ou nickel notamment) de la classification périodique des éléments. Ce catalyseur pourra aussi contenir avantageusement du phosphore.

La concentration totale en oxydes de métaux des GVIII et VI est comprise entre 1 % et 40 % en poids et de préférence entre 3 et 30 % et avantageusement entre 8-40%, voire 10-40% et mieux 10-30%. Le rapport pondéral exprimé en oxydes métalliques entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 20 et 1,25 et de préférence entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore (P₂O₅) sera inférieure à 15 % et de préférence à 10 % poids.

Le support est choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, la silice alumine, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, le zircone, l'oxyde de titane, l'argile, seuls ou en mélanges.

La teneur pondérale en zéolithe est comprise entre 2 et 80 % et de préférence entre 3 et 50 % par rapport au catalyseur final, et avantageusement entre 3-25%.

La zéolithe peut être éventuellement dopée par des éléments métalliques comme par exemple les métaux de la famille des terres rares, notamment le lanthane et le cérium, ou des métaux nobles ou non nobles du groupe VIII, comme le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le fer et d'autres métaux comme le manganèse, le zinc, le magnésium.

Une zéolithe acide HY est particulièrement avantageuse et est caractérisée par différentes spécifications : un rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ compris entre environ 8 et 70 et de manière préférée entre environ 12 et 40 : une teneur en sodium inférieure à 0,15 % poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1 100 °C un paramètre cristallin a de la maille élémentaire compris entre 24,55 x 10⁻¹⁰ m et 24,24 x 10⁻¹⁰ m et de manière préférée entre 24,38 x 10⁻¹⁰ m et 24,26 x 10⁻¹⁰ m ; une capacité CNa de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe modifiée, neutralisée puis calcinée, supérieure à environ 0,85 une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ 400 m²/g et de préférence supérieure à 550 m²/g, une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25 °C pour une pression partielle de 2,6 torrs (soit 34,6 MPa), supérieure à environ 6 %, une répartition poreuse comprenant entre 1 et 20 % et de préférence entre 3 et 15 % du volume poreux contenu dans des pores de diamètre situé entre 20 x 10⁻¹⁰ m et 80 x 10⁻¹⁰ m, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à 20.10⁻¹⁰ m.

Un catalyseur préféré contient du nickel, du molybdène, une zéolithe Y telle que précédemment définie et de l'alumine.

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette seconde étape sont importantes.

La pression sera maintenue entre 5 et 20 MPa et de préférence 7 à 15 MPa, la vitesse spatiale sera comprise entre 0,1 h⁻¹ et 5 h⁻¹ et de préférence entre 0,3 et 1,5 h⁻¹.

La température est ajustée sur la seconde étape, de façon à obtenir la viscosité et le V.I. souhaités. Elle est comprise entre 350 et 430 °C, et en général elle se situe avantageusement entre 370 et 410 °C, voire 390 °C.

La demanderesse a constaté de façon surprenante que la viscosité du résidu est moins abaissée que sur les catalyseurs amorphes pour un même niveau de conversion.

Ainsi, par la combinaison d'un réglage des conditions de la première étape, qui permet d'obtenir une viscosité et un indice de viscosité intermédiaires, avec un réglage des conditions de la seconde étape, qui permet d'ajuster la viscosité et le VI aux valeurs souhaitées, la demanderesse a réussi de façon nouvelle et surprenante à obtenir un procédé flexible pour la fabrication d'huiles hautes viscosités présentant des VI élevés et de distillats moyens.

Le produit issu de la seconde étape est ensuite fractionné de façon à obtenir d'une part les distillats moyens et d'autre part le résidu contenant les bases huiles.

De façon préférée, le procédé est mis en oeuvre sans recirculation du résidu de façon à éviter une accumulation de composés polyaromatiques.

Le procédé peut néanmoins être mis en oeuvre avec recyclage d'une partie du résidu au niveau de la seconde étape. La fraction recyclée est alors mélangée au produit issu de la première étape.

5 Le procédé et ses avantages seront mieux compris par les exemples suivants.

Exemple 1

10 Dans un réacteur contenant un catalyseur amorphe (15 % Mo, 5 % Ni, 80 % alumine), on introduit une charge constituée par un distillat sous vide dont la composition est donnée dans le tableau I. De l'hydrogène est introduit sous une pression de 14 MPa et dans un rapport volumique $H_2/HC = 1\ 300$. La vitesse spatiale est alors de $0,5\ h^{-1}$.

Les caractéristiques des huiles obtenues sont reportées dans le tableau 1 en fonction des températures.

15 Exemple 2

On charge dans un second réacteur situé après ce premier réacteur, un catalyseur 12 % Mo, 4 % Ni, 10 % zéolithe Y sur alumine.

Le produit issu du premier réacteur est introduit dans le second réacteur.

20 La pression est de 14 MPa et le produit circule à une vitesse spatiale de $1\ h^{-1}$.

Le résidu $380\ ^\circ C^+$ est récupéré puis est distillé sous vide.

Le tableau 2 permet de comparer le procédé selon l'invention avec un procédé à une seule étape sur catalyseur amorphe, pour la production d'huiles de haute viscosité à haut indice de viscosité (VI) ($VI > 125$) et de distillats moyens à partir de distillat sous vide.

25 On constate que:

- . Pour une conversion identique (68,7 %) l'huile obtenue avec le procédé selon l'invention a une viscosité plus élevée ($5.10^{-4} m^2/s$ en lieu de $4,5.10^{-4} m^2/s$) et est de plus obtenue à des températures nettement inférieures.

30

35

40

45

50

55

TABLEAU I

	Charge	Exemple 2			Exemple 1		Exemple 5
5	Températures						
	1ère étape	390 °C	390 °C	390 °C	410 °C	395 °C	395 °C
	2e étape	380 °C	375 °C	370 °C	-	-	390 °C
10	Conversion % poids	90 %	80 %	68,7 %	68,7 %	56,2 %	68,7 %
	Bilan matière (% poids)						
15	H ₂ S + NH ₃	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	C ₁ -C ₄	4,1	3,6	2,5	3,6	2,4	3,5
	C ₅ -150	26,9	21,8	15,7	13,5	9,6	13,0
20	150-380	56,0	51,6	47,5	48,7	41,2	49,2
	380+	100	12,8	22,6	33,7	46,0	33,65
	Total	100	102,8	102,6	102,4	102,2	102,35
25	Résidu 380 déparaffiné						
	d _{15/4}	0,935					
30	V ₁₀₀ °C (m ² /s)	9,5.10 ⁻⁴	3,6.10 ⁻⁴	4,5.10 ⁻⁴	4,5.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻⁴	4,5.10 ⁻⁴
	VI	50	132	133	134	125	133
35	Point d'écoulement (°C)	-18	-18	-18	-18	-18	-18

. Une même base d'huile (viscosité 5,0.10⁻⁴ m²/s et VI = 125) est obtenue avec conjointement une production en distillats moyens nettement supérieure dans le procédé selon l'invention (47,5 % contre 41,2 %, soit un gain de plus de 15 %) ;

. L'augmentation du rendement de conversion dans le procédé selon l'invention ne se fait pas au détriment de la viscosité de la base d'huile déparaffinée : le rendement en distillats moyens peut augmenter de 10 % sans que la viscosité soit modifiée.

Exemple 3

Dans un réacteur contenant le même catalyseur que dans l'exemple 1, et dans les mêmes conditions de pression, H₂/HC et vitesse spatiale, on introduit un résidu sous vide désasphalté (dont la viscosité à 100 °C est généralement comprise entre 25.10⁻⁴ à 90.10⁻⁴ m²/s).

Les caractéristiques des bases d'huiles obtenues à partir d'un résidu de viscosité 50 10⁻⁴ m²/s sont données dans le tableau II en fonction de la température. Le résidu 380°C⁺ est distillé de façon à obtenir l'huile "bright stock" très visqueuse (viscosité à 100 ° supérieure ou égale à 32.10⁻⁴ m²/s).

Exemple 4

On traite le produit issu de l'exemple 3 de la même façon que dans l'exemple 2.

Les résultats sont présentés dans le tableau II.

Le tableau II permet de comparer le procédé selon l'invention avec un procédé à une seule étape sur catalyseur

amorphe, pour la production d'huiles très visqueuses "brightstock" (viscosité $\geq 32.10^{-4}$ m²/s) et de distillats moyens à partir de résidu sous vide désasphalté.

TABLEAU II

5		Charge	Exemple 4			Exemple 3	
	Températures						
	1ère étape		390°C	390 °C	390 °C	395 °C	410 °C
10	2e étape		370 °C	375 °C	380 °C	-	-
	Conversion % poids		40 %	60 %	80 %	40 %	60%
15	Bilan matière (% poids)						
	H2S + NH3		2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
	C1-C4		1,0	1,6	2,5	1,5	2,9
20	C5-150		9,1	18,0	33,6	6,5	12,2
	150-380		27,7	38,2	41,7	29,7	42,4
	380+	100	61,5	41,8	22,2	62,0	42,3
25	Huile légère		39,0	28,2	16,4	55,0	
	Résidu BS		22,5	13,6	5,8	7,0	pas possible
	Total		101,5	101,8	102,2	101,7	102,0
30	Résidu 380 déparaffiné						
	d15/4	0,945	0,865	0,860	0,855	0,849	0,845
35	V100 °C(m2/s)	50.10 ⁻⁴	13,6.10 ⁻⁴	12,6.10 ⁻⁴	11,4.10 ⁻⁴	9,8.10 ⁻⁴	7,2.10 ⁻⁴
	VI	80	114	116	118	125	136
40	Point d'écoulement (°C)	-18	-18	-18	-18	-18	-18
	BS distillé sous vide		570 °C	575 °C	590 °C	700 °C	
45	d15/4		0,875	0,874	0,872	0,865	
	V 100 °C (m2/s)		32.10 ⁻⁴	32.10 ⁻⁴	32.10 ⁻⁴	32.10 ⁻⁴	
	VI		108	105	106		
50	Point d'écoulement		<-18	<-18	<-18		

On observe que de telles huiles ne pourraient être obtenues avec des procédés sur catalyseur amorphe seul qu'avec des conversions faibles (< 40 %), puisque la distillation industrielle à 700 °C est pratiquement impossible.

Par contre, avec le procédé selon l'invention, des températures de distillation convenables (de l'ordre de 570 - 590 °C) permettent d'obtenir ces huiles très visqueuses. Conjointement, les quantités de distillats

moyens produites s'établissent dans une large gamme.

Les exemples ci-dessus démontrent la grande flexibilité du procédé objet de l'invention qui permet à l'exploitant, en fonction de la charge et des conditions opératoires choisies, d'obtenir une large gamme de bases huiles accompagnée de distillats moyens de meilleure qualité.

- 5 Ainsi le point de fumée des kérosènes obtenus dans les exemples 2 et 4 est supérieur à 25 mm, alors qu'il est de l'ordre de 20 dans les exemples 1 et 3.

La teneur en aromatiques des gasoils est inférieure à 10 % dans les exemples 2 et 4 alors qu'elle est de 20 % dans les exemples 1 et 3.

10 Exemple 5 (exemple comparatif)

On fait passer le produit obtenu à l'issue de l'exemple 1 dans un second réacteur contenant un catalyseur 15 % Mo, 5 % Ni et silice-alumine (48 % alumine et 32 % silice).

La pression est de 14 MPa et la vitesse spatiale de 1 h⁻¹.

- 15 Les caractéristiques du produit obtenu sont données dans le tableau I.

Cet essai, mené dans les conditions du brevet US.3,642,612 de l'art antérieur, montre que l'invention décrite dans la présente demande apporte des résultats nouveaux et surprenants par rapport à la technique connue.

20 Revendications

- 1° Procédé de traitement de coupes pétrolières lourdes hydrocarbonées à point d'ébullition supérieur à 380 °C, pour la production améliorée de distillats moyens conjointement à la production de bases huiles ayant un indice de viscosité compris entre 95 et 150, procédé dans lequel, dans une première étape, la coupe est
25 mise au contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur contenant sur un support amorphe au moins un élément du groupe VI et au moins un élément du groupe VIII à une température comprise entre 350 et 430 °C, sous une pression comprise entre 5 et 20 MPa, la vitesse spatiale horaire étant comprise entre 0,1 et 5 h⁻¹ et la quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 150 et 2 000, ledit procédé étant caractérisé en ce que le produit issu de ladite première étape
30 est mis au contact dans une seconde étape, avec au moins un catalyseur contenant un support, au moins un élément du groupe VI, au moins un élément du groupe VIII et une zéolithe Y, à une température comprise entre 350 et 430 °C, à une pression comprise entre 5 et 20 MPa, la vitesse spatiale horaire étant comprise entre 0,1 et 5 h⁻¹, et que le produit issu de ladite seconde étape est fractionné en d'une part les distillats moyens et d'autre part le résidu contenant les bases huiles.

- 35 2° Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les coupes lourdes sont choisies dans le groupe formé par les distillats sous vide, les huiles désasphaltées, leurs mélanges.

3° Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support amorphe est choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice-alumine.

- 40 4° Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support amorphe renferme au moins l'un des composés choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la magnésie, le zircon, l'oxyde de titane et l'argile.

5° Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur de la première étape contient également du phosphore, à raison de moins de 15% en poids d'oxyde de phosphore.

- 45 6° Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur de la première étape renferme au moins un métal du GVIII choisi parmi le nickel et le cobalt, et au moins un métal du GVI choisi parmi le molybdène et le tungstène.

- 7° Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans le catalyseur de la première étape, la concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est comprise entre 5 et 40% en poids et en ce que le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique du GVI sur oxyde métallique de GVIII est compris entre 20 et 1,25.
50

8° Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans la première étape, la température est de 370 à 410°C, la pression de 7 à 15 MPa, la vitesse spatiale de 0,3 à 1,5 h⁻¹ et le rapport volumique H₂/hydrocarbures compris entre 500 et 1500.

- 9° Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur de la seconde
55 étape renferme au moins un métal du GVIII choisi parmi le nickel et le cobalt, et au moins un métal du GVI choisi parmi le molybdène et le tungstène.

10° Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur de la seconde étape renferme également du phosphore.

11° Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration totale en oxydes de métaux du catalyseur de la seconde étape est comprise entre 1% et 40% en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique du GVI sur oxyde métallique du GVIII est compris entre 20 et 1,25.

5 **12°** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que , pour le catalyseur de la seconde étape, le support est choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, la silice-alumine, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, la zircone, l'oxyde de titane et l'argile, seuls ou en mélanges.

13° Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur pondérale en zéolithe est comprise entre 2 et 80%.

10 **14°** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la zéolithe est dopée par des éléments métalliques choisis dans le groupe formé par les métaux de la famille des terres rares, les métaux du GVIII, le manganèse, le zinc et le magnésium.

15° Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dans la seconde étape, la température est comprise entre 370 et 410°C, la pression entre 7 et 15 MPa et la vitesse spatiale entre 0,3 et 1,5 h⁻¹.

15 **16°** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur de la seconde étape contient entre 3 et 25% pds de zéolite et entre 10 et 40% pds en oxydes des métaux des groupes VIII et VI.

20 **17°** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la base huile issue de la première étape présente un indice de viscosité entre 90 et 130.

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 2284

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	FR-A-2 077 334 (ATLANTIC RICHFIELD) * le document en entier *	1-15	C10G65/12
A	DE-A-20 17 287 (STANDARD OIL)		
A	US-A-3 385 781 (ESSO)		
A	EP-A-0 101 177 (MOBIL OIL)		
A	EP-A-0 182 216 (UNION OIL)		
A	US-A-4 940 530 (AMOCO)		
A	US-A-5 198 099 (EXXON)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19 Janvier 1995	Examineur Michiels, P
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (3.12) (P04.02)